

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
20 février 2003 (20.02.2003)

(10) Numéro de publication internationale
PCT
WO 03/014170 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ :
C08F 20/18, 220/18, 2/24, C10M 145/14, C10L 1/10

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR02/02786

(22) Date de dépôt international : 2 août 2002 (02.08.2002)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0110591 8 août 2001 (08.08.2001) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : CECA
S.A. [FR/FR]; 4-8, cours Michelet, F-92800 Puteaux (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) :
BALOCHE, Alain [FR/FR]; 12, rue du Général de
Gaulle, F-62880 Annay (FR). JUHUE, Didier [FR/FR];
23, rue du Docteur Penard, F-69630 Chaponost (FR). PI-
CARD, Philippe [FR/FR]; 20, allées des Basses Barolles,
F-69230 Saint Genis Laval (FR). POU, Tong, Eak
[FR/FR]; 1, chemin de l'Oiseleur, F-95800 Courdimanche
(FR). TRUSZKOWSKI, Caroline [FR/FR]; 42, rue Guy
Moquet, F-94600 Choisy-Le-Roi (FR).

(74) Mandataire : TREUIL, Claude; Atofina, Département
Propriété Industrielle, 4-8, cours Michelet, La Défense 10,
F-92091 Paris La Défense Cedex (FR).

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI,
SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN,
YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet
eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), brevet
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

Déclarations en vertu de la règle 4.17 :

— relative au droit du déposant de demander et d'obtenir un
brevet (règle 4.17.ii) pour les désignations suivantes AE,
AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI,
GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG,
KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD,
SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ,
VN, YU, ZA, ZM, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW,
MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasien (AM,
AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT,
BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE,
IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF,
CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: ACRYLIC POLYMER LATEX DISPERSIONS AS ADDITIVES FOR INHIBITING PARAFFIN DEPOSITS IN
CRUDE OILS AND COMPOSITIONS CONTAINING SAME

(54) Titre : DISPERSIONS DE LATEX DE POLYMERES ACRYLIQUES COMME ADDITIFS POUR L'INHIBITION DU DE-
POT DE PARAFFINES DANS LES HUILES BRUTES ET COMPOSITIONS LES CONTENANT

(57) Abstract: The invention concerns latex dispersions based on (co)polymers of one or several n alkyl (meth)acrylate monomers, n ranging between 6 and 40, and optionally one or several hardly water-soluble of (meth)acrylic and/or vinyl type, optionally one or several polar monomers selected among (meth)acrylamides and their derivatives and optionally one or several monomers selected among ethylenically unsaturated monocarboxylic or dicarboxylic acids or anhydrides. Said dispersions are obtained by free radical emulsion polymerisation in the presence of water. They can be used as such for inhibiting paraffin deposits contained in unrefined petroleum or diluted in one or several solvents.

(57) Abrégé : La présente invention concerne des dispersions de latex à base de (co)polymères d'un ou plusieurs monomères de (méth)acrylate de n-alkyle, avec n variant de 6 à 40, et éventuellement d'un ou plusieurs monomères peu solubles dans l'eau de type (méth)acryliques et/ou vinyliques, éventuellement d'un ou plusieurs monomères polaires choisis parmi les (méth)acrylamides et leurs dérivés et éventuellement d'un ou plusieurs monomères choisis parmi les acides ou anhydrides mono- et/ou dicarboxyliques éthy-léniquement insaturés. Ces dispersions sont obtenues par polymérisation radicalaire en émulsion en présence d'eau. Elles peuvent être utilisées telles quelles pour l'inhibition du dépôt de paraffines contenues dans les huiles brutes de pétrole ou bien diluées dans un ou plusieurs solvants.

WO 03/014170 A1



- *relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv)) pour US seulement*

Publiée :

- *avec rapport de recherche internationale*
- *avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues*

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

Description

DISPERSIONS DE LATEX DE POLYMERES ACRYLIQUES COMME
ADDITIFS POUR L'INHIBITION DU DEPOT DE PARAFFINES DANS LES HUILES
'BRUTES ET COMPOSITIONS LES CONTENANT

5 DOMAINE TECHNIQUE

Le domaine technique de la présente invention est celui des huiles brutes de pétrole et des additifs destinés à en améliorer les conditions d'exploitation.

Les huiles brutes de pétrole peuvent contenir des fractions importantes de paraffines, dont la quantité et la nature exacte sont variables selon les champs
10 d'extraction. A la température du puits, les paraffines sont liquides et dissoutes dans l'huile brute. Lors de la remontée de l'huile en surface, sa température s'abaisse et les paraffines en cristallisant forment un réseau tridimensionnel d'aiguilles et d'écailles. Il en résulte une perte de fluidité qui rend la production, le transport, le stockage et même le traitement de ces huiles très difficiles. Les bouchages au
15 niveau des pipelines et des appareils de traitement sont fréquents.

TECHNIQUE ANTERIEURE

On a proposé de nombreux procédés pour résoudre ce problème, comme le raclage mécanique ou bien le chauffage des parois. Ces procédés sont coûteux et leur mise en œuvre n'est pas toujours possible.

20 Pour améliorer la rhéologie des pétroles bruts, SHELL a fait œuvre de pionnier : dans FR 1.575.984, il enseigne que des composés macromoléculaires de type "peignes" construits sur le modèle d'une chaîne principale hydrocarbonée sur laquelle sont greffées des chaînes latérales elles-mêmes hydrocarbonées assez longues, c'est-à-dire d'au moins 14 atomes de carbone et 30 atomes de carbone au
25 plus, peuvent perturber la cristallisation des paraffines lourdes. Cette propriété se développe bien dans les macromolécules dont la masse moléculaire moyenne est comprise entre 1.000 et 1.000.000, et de préférence entre 4.000 et 100.000.

L'art antérieur a ensuite suggéré l'utilisation d'additifs, le plus souvent des polymères dont le rôle est de retarder ou de modifier la cristallisation des paraffines
30 et de ce fait d'améliorer les propriétés d'écoulement de l'huile et d'empêcher l'agglomération des cristaux formés sur les parois.

2

De nombreux travaux ont ensuite essayé d'améliorer l'efficacité de ces premiers additifs de type polymère soit par la synthèse soit par la formulation, afin de les adapter aux différents types d'huiles brutes rencontrées, et de pallier successivement les difficultés de synthèse et/ou de manipulation des différentes
5 générations de produits. Par exemple FR 2.746.400 au nom de la demanderesse enseigne que des composés macromoléculaires de types peignes associant deux types de distribution de peignes apportent des synergies inattendues en terme d'abaissement du point d'écoulement d'huiles brutes de pétrole. Dans GB 2.305.185 et EP 673.990, SHELL montre l'intérêt d'associer de faibles quantités de monomères
10 polaires en co-polymérisation avec les (méth)acrylates de n-alkyle classiquement utilisés par l'homme de l'art.

Tous ces polymères sont généralement synthétisés par polymérisation radicalaire en solution dans des solvants organiques tels que le toluène, le xylène et des hydrocarbures en général, à une concentration massique de 10 à 60 %, de
15 préférence de 30 à 50 %. Bien qu'efficaces dans la plupart des huiles brutes à de faibles taux allant de 20 à 1.000 ppm, de préférence de 100 à 500 ppm, ces produits représentent l'inconvénient majeur d'être solides au-dessous de 30°C. Leur utilisation sur site nécessite donc leur réchauffement préalable ou leur dilution dans un solvant, par exemple leur solvant de synthèse, jusqu'à des concentrations
20 massiques inférieures à 10 % selon le type de composé et selon la température d'utilisation. Ceci a pour conséquence de majorer les coûts de transport et/ou d'exploitation de ce type d'additifs.

Afin d'obtenir des produits concentrés et liquides sur un large domaine de températures, des solutions ont déjà été proposées :

25 Ainsi SHELL dans EP 448.166 puis WO 98/51731 et British Petroleum dans WO 98/33846 enseignent la mise en émulsion dans l'eau d'un mélange de copolymères d'acrylate de n-alkyle en présence de tensioactif(s) et/ou de polymères tensioactifs à l'aide d'un homogénéisateur haute pression. Un tel procédé de préparation présente l'inconvénient d'être peu économique industriellement car il
30 nécessite deux étapes de préparation ainsi que l'emploi d'un matériel spécifique d'émulsification.

US 5.418.278 ou EP 359.061 de HENKEL propose de résoudre une partie de ces inconvénients par des émulsions pouvant atteindre 30 à 50 % d'extrait sec contenant des copolymères d'acrylates de n-alkyle et de dérivés éthyléniques insaturés d'acide ou d'anhydride carboxylique en présence d'un tensioactif.

- 5 L'inconvénient majeur d'une telle solution réside dans le fait que pour être stable, l'émulsion doit contenir une forte quantité d'acide ou d'anhydride, ce qui non seulement peut nuire à la performance globale du produit mais aussi limite son utilisation à des huiles brutes particulières.

EXPOSE DE L'INVENTION

- 10 La présente invention propose des dispersions de latex de copolymères acryliques de composition variable qui sont particulièrement adaptées pour l'abaissement du point d'écoulement des huiles brutes de pétrole.

- Ces dispersions présentent l'avantage d'être stables, concentrées et liquides sur un large domaine de températures, notamment proches de la
15 température ambiante. Quand elles sont utilisées pour l'inhibition du dépôt de paraffines dans les huiles brutes, elles ne nécessitent aucun additif pour leur incorporation dans les huiles brutes.

Les dispersions de latex de la présente invention comprennent au moins 100 parties en poids des constituants ① à ④ suivants :

- 20 ① 5 à 70, de préférence 5 à 58 et avantageusement 5 à 50 parties en poids d'un ou plusieurs (co)polymères dont les motifs sont issus :

A - de 50 à 100 %, de préférence de 70 à 100 %, en poids d'un ou plusieurs monomères de type (méth)acrylate de n-alkyle, avec n variant de 6 à 40, de préférence de 14 à 30,

- 25 B - de 0 à 50 %, de préférence de 0 à 30 %, en poids d'un ou plusieurs monomères peu solubles dans l'eau (solubilité inférieure à 5 % à 20 °C) de type (méth)acryliques et/ou vinyliques choisi parmi les (méth)acrylates de n-alkyle avec n inférieur ou égal à 6, mais aussi le (méth)acrylate de 2-éthyle hexyle, l'acétate de vinyle, le propionate de vinyle, le butyrate de vinyle, les versatates de vinyle, le
30 pivalate de vinyle, le laurate de vinyle, les monomères vinylaromatiques choisis parmi le styrène et ses dérivés, tels que le α -méthylstyrène,

C - de 0 à 50 %, de préférence de 0 à 30 % en poids, d'un ou plusieurs monomères polaires choisi parmi les (méth)acrylamides et leurs dérivés tels que la N-méthylolacrylamide, les (méth)acrylates de dialkylaminoéthyle, les dérivés monooléfiniques de l'acide sulfonique et phosphorique tels que l'acide
5 acrylamidométhyle propane sulfonique, la N-vinylpyrrolidone, la vinylpyridine et ses dérivés, les (méth)acrylates d'hydroxyalkyle,

D – soit de 0 à 0,5 % en poids d'un ou plusieurs monomères choisis parmi les acides ou anhydrides mono- et/ou dicarboxyliques éthyléniquement insaturés lorsque C = 0%,

10 – soit jusqu'à 40 % en poids d'un ou plusieurs monomères choisis parmi les acides ou anhydrides mono- et/ou dicarboxyliques éthyléniquement insaturés lorsque C ≠ 0%

② 0 à 30 parties en poids d'un co-solvant ou d'un mélange de co-solvants, de préférence de 5 à 25, et avantageusement de 5 à 20 parties en poids, choisi
15 parmi les cétones telles que la méthyléthylcétone ou méthylisobutylcétone, les solvants aromatiques tels que le toluène, le xylène et les mélanges d'hydrocarbures aromatiques, les alcools tels que le butanol ou l'isopropanol, les glycols et éthers de polyglycol tels que l'éthylène ou le propylène glycol, le diéthylène glycol ou le dipropylène glycol. De préférence, on choisit le propylène ou le dipropylène glycol
20 mono méthyl ou éthyl éther.

③ 0,1 à 10, de préférence de 0,1 à 8 et avantageusement de 0,5 à 5, parties en poids d'un ou plusieurs tensioactifs (tensioactifs ioniques et/ou non ioniques et/ou colloïdes protecteurs tels que les alcools polyvinyliques, et/ou polymères amphiphiles choisis parmi les sulfates ou les sulfonates d'alcools gras ou
25 d'alkylphénol, mais aussi les alkylbenzène sulfonates et sulfosuccinates, les sels d'ammonium quaternaires tels que les chlorures de diméthyldialkylammonium et les alcools gras éthoxylés)

④ de l'eau (q s p 100 : la somme des constituants ① à ④ représentant 100 parties en poids)

30 et éventuellement d'autres composants, notamment des additifs de polymérisation et/ou leurs résidus (amorceurs, agents tampon, agents de transfert, ...), des tensio-actifs de faible balance hydrophile-lipophile.

5

Parmi les dispersions comprenant en tant que co-solvant(s) au moins un ou plusieurs polyols liquides, on préfère celles dont la quantité d'eau représente plus de 40 et avantageusement plus de 50 % du poids de polyol(s) solide(s).

De manière avantageuse, on préfère les dispersions selon l'invention qui

5 comprennent :

① environ 30 à environ 35 parties en poids de (co)polymère(s),

② environ 14 à environ 18 parties en poids de co-solvants, majoritairement à base de polyol(s) liquides(s),

③ environ 1 à environ 4 parties en poids de tensioactifs,

10 ④ le complément à 100 parties en poids en eau,

ainsi qu'au moins un agent amorceur, au moins un agent de transfert, au moins un agent tampon.

Les dispersions de latex selon l'invention sont obtenues par un procédé de
15 polymérisation en émulsion dans l'eau en présence de tensioactif(s) et éventuellement en présence de co-solvant(s)

La polymérisation radicalaire en émulsion est menée de manière classique dans un appareillage connu pour les polymérisations en émulsion selon un procédé batch, semi-batch ou continu. On ne sortirait pas du cadre de l'invention en utilisant
20 un émulsificateur à haute pression type Manton-Gaulin ou en mettant en œuvre une technique de sonification pour émulsifier le mélange avant polymérisation et adopter un procédé dit de mini-émulsion ou mini-dispersion, afin de diminuer les quantités de co-solvants organiques et de tensioactifs.

On utilise des amorceurs qui produisent des radicaux libres choisis parmi les
25 peroxydes habituels tels que les persulfates, par exemple le persulfate de potassium ou d'ammonium, les hydroperoxydes et peroxydes organiques, le peroxyde d'hydrogène, les peracides, les composés diazoïques, par exemple l'acide 4,4' azobis (4-cyanopentanoïque) ou l'hydrochlorure du 2,2' azobis (2-amidinopropane). Dans certains cas on peut avoir recours à un système redox, par exemple du
30 persulfate d'ammonium associé au métabisulfite de sodium pour travailler à plus basse température.

La réaction de polymérisation peut être menée sur une plage de température allant de 20 à 90 °C, pendant 0,5 à 4 heures selon les conditions d'amorçage choisies.

Des agents tampons comme par exemple le tétraborate de sodium et des agents de transfert comme par exemple des alkyl mercaptans peuvent être utiles à la polymérisation et aux propriétés finales du produit. La performance des produits de l'invention peut être également notablement améliorée par la post-addition des solvants organiques précédemment cités, mais aussi de tensioactifs également cités avec en plus ceux de faible HLB (mis pour Hydrophilic-Lipophilic Balance, en français balance hydrophile-lipophile), de préférence inférieure ou égale à 5, tels que les esters gras de sorbitan.

Les performances des produits selon l'invention ont été appréciées grâce à la mesure du point d'écoulement selon la norme ASTM D97 qui consiste à additionner l'huile brute portée à une température supérieure à son point d'écoulement, avec une quantité définie d'additif pour l'inhibition du dépôt de paraffine, puis à refroidir le brut par paliers de 3°C, le point d'écoulement représentant la température à partir de laquelle l'huile de brut ne s'écoule plus.

Dans les exemples ci-dessous a été utilisé un appareil HERZOG MP852 dont la détection de l'écoulement est assurée par une caméra LCD.

Tous les additifs d'inhibition du dépôt de paraffines ont été testés dans une huile brute d'Itteville dont le point d'écoulement mesuré selon cette méthode est de 12°C.

Exemple 1

Dans un réacteur à double-paroi d'un litre équipé d'une agitation, d'un thermomètre, d'un réfrigérant à reflux, d'une arrivée d'azote et d'un bain thermostaté à 50°C, on introduit 220 g d'eau déminéralisée, 2 g de tétraborate de sodium (Borax), 80 g de dipropylèneglycol monométhyléther commercialisé par Dow Chemical sous la dénomination Dowanol DPM et 10 g de bistridécyl sulfosuccinate de sodium commercialisé par Cytec sous la dénomination Aérosol TR70.

Une fois la température de 50 °C atteinte par le milieu, on ajoute un mélange de 169 g d'acrylate de béhényle commercialisé par Atofina sous la dénomination

7

Norsocryl A18-22 et 0,5 g de n-dodécyl mercaptan préalablement fondu à 50°C et on porte le mélange à 80 °C.

On introduit alors en une minute une solution de 1 g de persulfate de potassium dans 20 g d'eau déminéralisée.

5 Après le pic d'exothermie, on laisse la réaction se dérouler pendant 2 heures, puis on refroidit jusqu'à température ambiante.

Après filtration sur un filtre de 100 µm, on obtient une dispersion de latex stable à environ 35 % d'extrait sec.

On utilise telle quelle la dispersion de latex ainsi obtenue que l'on nomme
10 S1.

Exemple comparatif 1

Dans un réacteur à double-paroi d'un litre équipé d'une agitation, d'un thermomètre, d'un réfrigérant à reflux, d'une arrivée d'azote et d'un bain thermostaté
15 à 50 °C, on introduit 435 g d'une coupe d'hydrocarbures aromatiques de point d'ébullition 180-200 °C (Solvesso 150) et 553 g d'acrylate de béményle commercialisé par Atofina sous la dénomination Norsocryl A18-22. Le milieu est porté à 105 °C et on ajoute alors en une heure 3,8 g de perbenzoate de t-butyle commercialisé par Atofina sous la dénomination Trigonox C en solution dans 12 g
20 d'une coupe d'hydrocarbures aromatiques de point d'ébullition 180-200 °C (Solvesso 150)

Le milieu est ensuite maintenu 2 heures à 105 °C de façon à s'assurer de la conversion complète du monomère acrylique.

Après refroidissement à 50 °C, on obtient une solution concentrée à 55 %
25 d'un homopolymère acrylique. Le produit est solide en dessous de 28 °C.

Exemple 2

A titre de comparaison, on prépare une solution à 5,5 % du produit obtenu dans l'exemple comparatif 1 dans son solvant aromatique de synthèse que l'on
30 appellera S2. Cette opération de dilution est indispensable pour mettre en œuvre le produit compte tenu de son point de solidification.

Les solutions S1 et S2 sont respectivement additivées au brut d'Itteville à des concentrations variables et les points d'écoulement (PE) des huiles brutes ainsi additivées sont mesurés selon la méthode décrite précédemment. Le tableau ci-après réunit les valeurs du point d'écoulement exprimées en °C.

5

Concentration* (ppm)	0	100	200	500
PE(S1)	12	-12	-18	-27
PE (S2)	12	-9	-9	-15

*la concentration est exprimée en équivalent du produit de l'exemple comparatif 1 à 55 % d'extrait sec.

Il apparaît clairement que la dispersion S1 est un additif très efficace pour abaisser le point d'écoulement de l'huile brute d'Itteville, et ceci sans nécessiter aucune dilution pour son utilisation.

Exemple 3

On procède selon le mode opératoire décrit à l'exemple 1, mais en supprimant le dipropylèneglycol monométhyléther et en remplaçant une partie des 169 g d'acrylate de béhényle par 25 g de N-vinyl pyrrolidone.

On utilise la dispersion de latex ainsi obtenue telle quelle, nommée S3 pour additiver du brut d'Itteville. Le tableau ci-après réunit les valeurs du point d'écoulement exprimées en °C.

20

Concentration* (ppm)	0	500
PE(S3)	12	-18

*la concentration est exprimée en équivalent du produit de l'exemple comparatif 1 à 55 % d'extrait sec.

On constate que la solution S3 selon l'invention, additivée au brut Itteville, abaisse particulièrement le point d'écoulement comme le montre le tableau ci-dessus.

25

Exemple 4

Dans un réacteur à double-paroi d'un litre équipé d'une agitation, d'un thermomètre, d'un réfrigérant à reflux, d'une arrivée d'azote et d'un bain thermostaté à 50°C, on introduit 225 g d'eau déminéralisée, 81 g de Dowanol DPM, 18 g de Sc, 4 g de chlorure de N-alkyl diméthyl benzyl ammonium et 14 g d'un mélange d'alcools gras éthoxylés de HLB 15.

Une fois la température de 50°C atteinte par le milieu, on ajoute un mélange de 169 g de Norsocryl A18-22 et 0,5 g de n-dodécyl mercaptan préalablement fondu à 50°C et on porte le mélange à 70°C.

On introduit alors en une minute une solution de 1 g de dihydrochlorure de 2,2' azobis (2-amidinopropane) dans 20 g d'eau déminéralisée.

Après le pic d'exothermie, on laisse la réaction se dérouler pendant 2 heures, puis on refroidit jusqu'à température ambiante.

Après filtration sur un filtre de 100 µm, on obtient une dispersion de latex stable à environ 35% d'extrait sec.

La dispersion de latex ainsi obtenue, nommée S4, est utilisée telle quelle dans l'huile brute d'Itteville.

Concentration* (ppm)	0	300
PE(S4)	12	-12

*la concentration est exprimée en équivalent du produit de l'exemple comparatif 1 à 55 % d'extrait sec.

On constate que la solution S4, additivée au brut Itteville abaisse particulièrement le point d'écoulement.

Exemple 5

On reprend la synthèse décrite dans l'exemple 1, mais au cours du refroidissement, on post-additionne respectivement 1,7 et 3,4 g d'un tensioactif non-ionique de type alcool gras éthoxylé (commercialisé par la société CECA sous la dénomination Remcopal 10), pour obtenir les solutions respectivement S5 et S6. Les points de figement (PF) de ces solutions ont été mesurés de la même façon que les

10

points d'écoulement des huiles brutes. Le tableau ci-après regroupe les valeurs des points de figements de S5 et S6 ainsi que celui de la solution S1 :

Produit	S1	S5	S6
PF (°C)	0	-10	-13

- 5 On constate que la post-addition d'un tensioactif non-ionique permet d'améliorer de manière significative la stabilité à basse température des produits de l'invention.

Revendications

1. Dispersions de latex comprenant :

① 5 à 70, de préférence 5 à 58 et avantageusement 5 à 50 parties en poids d'un ou plusieurs (co)polymères dont les motifs sont issus :

5 A - de 50 à 100 %, de préférence de 70 à 100 %, en poids d'un ou plusieurs monomères de type (méth)acrylate de n-alkyle, avec n variant de 6 à 40, de préférence de 14 à 30,

10 B - de 0 à 50 %, de préférence de 0 à 30 %, en poids d'un ou plusieurs monomères peu solubles dans l'eau (solubilité inférieure à 5 % à 20 °C) de type (méth)acryliques et/ou vinyliques choisi parmi les (méth)acrylates de n-alkyle avec n inférieur ou égal à 6, mais aussi le (méth)acrylate de 2-éthyle hexyle, l'acétate de vinyle, le propionate de vinyle, le butyrate de vinyle, les versatates de vinyle, le pivalate de vinyle, le laurate de vinyle, les monomères vinylaromatiques choisis parmi le styrène et ses dérivés, tels que le α -méthylstyrène,

15 C - de 0 à 50 %, de préférence de 0 à 30 %, en poids d'un ou plusieurs monomères polaires choisi parmi les (méth)acrylamides et leurs dérivés tels que la N-méthylolacrylamide, les (méth)acrylates de dialkylaminoéthyle, les dérivés monooléfiniques de l'acide sulfonique et phosphorique tels que l'acide acrylamidométhyle propane sulfonique, la N-vinylpyrrolidone, la vinylpyridine et ses
20 dérivés, les (méth)acrylates d'hydroxyalkyle,

 D – soit de 0 à 0,5 % en poids d'un ou plusieurs monomères choisis parmi les acides ou anhydrides mono- et/ou dicarboxyliques éthyléniquement insaturés lorsque C = 0%,

25 – soit jusqu'à 40 % en poids d'un ou plusieurs monomères choisis parmi les acides ou anhydrides mono- et/ou dicarboxyliques éthyléniquement insaturés lorsque C \neq 0%

30 ② 0 à 30 parties en poids d'un co-solvant ou d'un mélange de co-solvants, de préférence de 5 à 25, et avantageusement de 5 à 20 parties en poids, choisi parmi les cétones telles que la méthyléthylcétone ou méthylisobutylcétone, les solvants aromatiques tels que le toluène, le xylène et les mélanges d'hydrocarbures aromatiques, les alcools tels que le butanol ou l'isopropanol, les glycols et éthers de polyglycol tels que l'éthylène ou le propylène glycol, le diéthylène glycol ou le

dipropylène glycol, de préférence le propylène ou le dipropylène glycol mono méthyl ou éthyl éther,

③ 0,1 à 10, de préférence de 0,1 à 8 et avantageusement de 0,5 à 5, parties en poids d'un ou plusieurs tensioactifs (tensioactifs ioniques et/ou non ioniques et/ou colloïdes protecteurs tels que les alcools polyvinyliques, et/ou polymères amphiphiles choisis parmi les sulfates ou les sulfonates d'alcools gras ou d'alkylphénol, mais aussi les alkylbenzène sulfonates et sulfosuccinates, les sels d'ammonium quaternaires tels que les chlorures de diméthyldialkylammonium et les alcools gras éthoxylés)

10 ④ de l'eau (qsp 100),

et éventuellement d'autres composants, tels que des additifs de polymérisation et/ou leurs résidus (amorceurs, agents tampon, agents de transfert, ...), des tensioactifs de faible balance hydrophile-lipophile.

2. Dispersions selon la revendication 1 comprenant en tant que co-solvant(s)
15 un ou plusieurs polyols liquides, pour lesquelles la quantité d'eau représente plus de 40 % et avantageusement plus de 50 % du poids de polyol(s) solide(s)

3. Dispersions selon la revendication 1 ou 2 comprenant :

① environ 30 à environ 35 parties en poids de (co)polymère(s),

② environ 14 à environ 18 parties en poids de co-solvants, de préférence
20 majoritairement à base de polyol(s) liquides(s),

③ environ 1 à environ 4 parties en poids de tensioactifs,

④ le complément à 100 parties en poids en eau,

et au moins un agent amorceur, au moins un agent de transfert, au moins un agent tampon.

25 4. Procédé de préparation de dispersions de latex telles que définies dans l'une quelconque des revendications 1 à 3 par polymérisation radicalaire en émulsion dans l'eau en présence de tensioactif(s) et éventuellement en présence d'un ou plusieurs co-solvants.

5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que les amorceurs
30 radicalaires sont choisis parmi les peroxydes habituels tels que les persulfates, les hydroperoxydes et peroxydes organiques, le peroxyde d'hydrogène, les peracides, les composés diazoïques, par exemple l'acide 4,4' azobis (4-cyanopentanoïque) ou

13

l'hydrochlorure du 2,2' azobis (2-amidinopropane) ou les systèmes redox, tel que le persulfate d'ammonium associé au métabisulfite de sodium.

6. Procédé selon la revendication 4 ou 5, caractérisé en ce que la réaction de polymérisation est menée sur une plage de température allant de 20 à 90 °C, de préférence pendant une durée allant de 0,5 à 4 heures.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 4 à 6, caractérisé en ce qu'il met en œuvre des agents tampons tel que le tétraborate de sodium et/ou des agents de transfert tels que les alkyl mercaptans.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 4 à 7, caractérisé par la post-addition de(s) solvant(s) organique(s), de préférence de(s) co-solvant(s) et/ou de tensioactif(s), de préférence de HLB inférieure ou égale à 5, tels que les esters gras de sorbitan.

9. Utilisation des dispersions de latex telles que définies à l'une quelconque des revendications 1 à 3 pour inhiber le dépôt de paraffines dans les huiles brutes de pétrole, soit par ajout direct dans l'huile brute, soit sous forme de compositions diluées contenant lesdites dispersions et un ou plusieurs solvants tels que l'eau et/ou un ou plusieurs solvants organiques, de préférence choisis parmi les co-solvants desdits latex.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR 02/02786

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08F20/18 C08F220/18 C08F2/24 C10M145/14 C10L1/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08F C10M C10L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 418 278 A (RITTER WOLFGANG ET AL) 23 May 1995 (1995-05-23) cited in the application examples ---	1-7
X	EP 0 448 166 A (SHELL INT RESEARCH) 25 September 1991 (1991-09-25) examples claims ---	1
A	US 4 110 283 A (CAPELLE ANTHONY) 29 August 1978 (1978-08-29) the whole document --- -/-	1-7

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 December 2002

Date of mailing of the international search report

30/12/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5816 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Pollito, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 02/02786

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>WO 97 34940 A (CECA SA ;BRUNELLI JEAN FRANCOIS (FR); FOUQUAY STEPHANE (FR)) 25 September 1997 (1997-09-25) cited in the application the whole document</p>	1-7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 02/02786

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5418278	A	23-05-1995	DE 3830913 A1	15-03-1990
			AT 97438 T	15-12-1993
			CA 1334883 A1	21-03-1995
			DE 58906199 D1	23-12-1993
			WO 9002766 A1	22-03-1990
			EP 0359061 A1	21-03-1990
			EP 0433319 A1	26-06-1991
			ES 2059660 T3	16-11-1994
			JP 2823619 B2	11-11-1998
			JP 4500692 T	06-02-1992
			MX 170440 B	23-08-1993
			NO 910788 A , B,	19-04-1991
EP 0448166	A	25-09-1991	AU 639539 B2	29-07-1993
			AU 7362591 A	14-11-1991
			CA 2038634 A1	22-09-1991
			DE 69113496 D1	09-11-1995
			DE 69113496 T2	07-03-1996
			EG 19136 A	30-08-1994
			EP 0448166 A2	25-09-1991
			ES 2078425 T3	16-12-1995
			HK 64297 A	23-05-1997
			JP 3105561 B2	06-11-2000
			JP 4222849 A	12-08-1992
			NZ 237485 A	25-09-1992
US 4110283	A	29-08-1978	NONE	
WO 9734940	A	25-09-1997	FR 2746400 A1	26-09-1997
			FR 2746401 A1	26-09-1997
			AU 2165697 A	10-10-1997
			CA 2246587 A1	25-09-1997
			EA 1149 B1	30-10-2000
			EG 21023 A	30-09-2000
			EP 0888392 A1	07-01-1999
			WO 9734940 A1	25-09-1997
			NO 984346 A	18-09-1998
			US 6218490 B1	17-04-2001

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Di de Internationale No PCT/FR 02/02786	
A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE CIB 7 C08F20/18 C08F220/18 C08F2/24 C10M145/14 C10L1/10	
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB	
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) CIB 7 C08F C10M C10L	
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche	
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data, PAJ	
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS	
Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents
X	US 5 418 278 A (RITTER WOLFGANG ET AL) 23 mai 1995 (1995-05-23) cité dans la demande exemples
X	EP 0 448 166 A (SHELL INT RESEARCH) 25 septembre 1991 (1991-09-25) exemples revendications
A	US 4 110 283 A (CAPELLE ANTHONY) 29 août 1978 (1978-08-29) le document en entier
	-/-
	1-7
	1
	1-7
<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents	
<input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe	
* Catégories spéciales de documents cités:	
A document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée	*T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention *X* document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément *Y* document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier *g* document qui fait partie de la même famille de brevets
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 16 décembre 2002	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 30/12/2002
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5918 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2340, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016	Fonctionnaire autorisé Pollio, M

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

D₁ de Internationale No
PCT/FR 02/02786

C.(culc) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p>WO 97 34940 A (CECA SA ; BRUNELLI JEAN FRANCOIS (FR); FOUQUAY STEPHANE (FR)) 25 septembre 1997 (1997-09-25) cité dans la demande le document en entier</p>	1-7

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De la Internationale No
PCI/FR 02/02786

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5418278	A	23-05-1995	DE 3830913 A1	15-03-1990
			AT 97438 T	15-12-1993
			CA 1334883 A1	21-03-1995
			DE 58906199 D1	23-12-1993
			WO 9002766 A1	22-03-1990
			EP 0359061 A1	21-03-1990
			EP 0433319 A1	26-06-1991
			ES 2059660 T3	16-11-1994
			JP 2823619 B2	11-11-1998
			JP 4500692 T	06-02-1992
			MX 170440 B	23-08-1993
			NO 910788 A ,B,	19-04-1991
EP 0448166	A	25-09-1991	AU 639539 B2	29-07-1993
			AU 7362591 A	14-11-1991
			CA 2038634 A1	22-09-1991
			DE 69113496 D1	09-11-1995
			DE 69113496 T2	07-03-1996
			EG 19136 A	30-08-1994
			EP 0448166 A2	25-09-1991
			ES 2078425 T3	16-12-1995
			HK 64297 A	23-05-1997
			JP 3105561 B2	06-11-2000
			JP 4222849 A	12-08-1992
			NZ 237485 A	25-09-1992
US 4110283	A	29-08-1978	AUCUN	
WO 9734940	A	25-09-1997	FR 2746400 A1	26-09-1997
			FR 2746401 A1	26-09-1997
			AU 2165697 A	10-10-1997
			CA 2246587 A1	25-09-1997
			EA 1149 B1	30-10-2000
			EG 21023 A	30-09-2000
			EP 0888392 A1	07-01-1999
			WO 9734940 A1	25-09-1997
			NO 984346 A	18-09-1998
			US 6218490 B1	17-04-2001